



黑龙江省地方计量技术规范

JJF (黑) XX—XXXX

烷基汞分析仪校准规范

Calibration Specification for Alkyl Mercury Analyzers

(审定稿)

XXXX-XX-XX 发布

XXXX-XX-XX 实施

黑龙江省市场监督管理局 发布

烷基汞分析仪 校准规范

Calibration Specification for Alkyl
Mercury Analyzers

JJF(黑)XXX—XXXX

归口单位：黑龙江省市场监督管理局

主要起草单位：黑龙江省计量检定测试研究院
黑龙江省大庆生态环境监测中心
绥化职业技术教育中心

本规范委托黑龙江省计量检定测试研究院负责解释

本规范主要起草人：

迟彧靓（黑龙江省计量检定测试研究院）
李 莹（黑龙江省计量检定测试研究院）
连 东（黑龙江省大庆生态环境监测中心）
张 蕊（黑龙江省计量检定测试研究院）
田 刚（黑龙江省计量检定测试研究院）
高 歌（绥化职业技术教育中心）
张艺文（黑龙江省大庆生态环境监测中心）

参加起草人：

于 滨（黑龙江省计量检定测试研究院）
于亚洲（黑龙江省计量检定测试研究院）
吴辰琥（黑龙江省计量检定测试研究院）

目 录

引言	(II)
1 范围	(1)
2 引用文件	(1)
3 概述	(1)
4 计量特性	(1)
5 校准条件	(1)
5.1 环境条件	(1)
5.2 校准用标准物质及设备	(2)
6 校准项目和校准方法	(2)
6.1 线性误差	(2)
6.2 测量线性	(3)
6.3 检出限	(3)
6.4 定性和定量重复性	(4)
7 校准结果表达	(4)
7.1 校准记录	(4)
7.2 校准结果的处理	(4)
8 复校时间间隔	(5)
附录 A 试剂和标准溶液的配制方法示例	(6)
附录 B 检出限的不确定度评定示例	(8)
附录 C 校准原始记录格式 (推荐性)	(12)
附录 D 校准证书内页格式 (推荐性)	(14)

引 言

JJF 1071—2010《国家计量校准规范编写规则》、JJF 1001—2011《通用计量术语及定义》、JJF 1059.1—2012《测量不确定度评定与表示》共同构成支撑本规范制定工作的基础性系列规范。

本规范引用了 JJG 548-2018《测汞仪》、JJG 700-2016《气相色谱仪》、HJ 977-2018《水质 烷基汞的测定 吹扫捕集/气相色谱-冷原子荧光光谱法》。

本规范为首次发布。

烷基汞分析仪校准规范

1 范围

本规范适用于烷基汞分析仪的校准。

2 引用文件

本规范引用了下列文件：

JJG 548-2018 测汞仪

JJG 700-2016 气相色谱仪

HJ 977-2018 水质 烷基汞的测定 吹扫捕集/气相色谱-冷原子荧光光谱法

凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本规范；凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本规范。

3 概述

烷基汞分析仪（以下简称仪器）是样品中的烷基汞经衍生后，生成具有挥发性的化合物，经吹扫捕集、热脱附和色谱柱分离后，再高温裂解为汞蒸汽，用冷原子荧光光谱法检测烷基汞含量的仪器。烷基汞分析仪主要由气路系统、进样系统、吹扫捕集系统、分离裂解系统、检测系统和数据处理系统组成。

4 计量特性

烷基汞分析仪的计量特性见表 1。

表 1 计量特性

计量性能	技术指标
线性误差	$\pm 20\%$
测量线性	≥ 0.996
检出限	$\leq 0.9\text{pg}$
定性重复性	$\leq 1.5\%$
定量重复性	$\leq 5\%$

注：以上技术指标不用于合格性判定，仅供参考。

5 校准条件

5.1 环境条件

5.1.1 温度：(15~30)℃。

5.1.2 相对湿度：≤80%。

5.2 校准用标准物质及设备

5.2.1 烷基汞(甲基汞、乙基汞)有证标准物质：相对扩展不确定度≤4% ($k=2$)。

注：甲基汞、乙基汞溶液均有剧毒，取样操作务必在通风橱进行。

5.2.2 单标线移液管、容量瓶、分度吸管均为 A 级。

5.2.3 分析天平：最小分度≤0.1 mg。

5.2.4 移液器：500 μL, 经检定合格。

6 校准项目和校准方法

6.1 线性误差

按照仪器说明书将仪器预热，待仪器稳定后，使用甲基汞、乙基汞有证标准物质配制系列混合标准溶液（混合标准溶液的配制和取样体积参照附录 A），选取烷基汞含量为 0 pg、5.0 pg、10.0 pg、50.0 pg、100.0 pg 的标准溶液或根据仪器工作需求范围，均匀选取 5 个测量点的标准溶液，分别对每个浓度点进行 3 次测量，记录响应值。按照线性回归法求得标准工作曲线的斜率，截距及标准工作曲线的线性方程，见公式(1)。

$$A = a + bx \quad (1)$$

式中：

A ——3 次响应值的平均值；

a ——截距；

b ——斜率， pg^{-1} ；

x ——样品中烷基汞含量，pg。

按照公式(2)计算各测量点仪器响应值的线性方程回归值（不包含 0 pg），按照公式(3)计算线性误差，取结果绝对值最大者为仪器的线性误差校准结果。

$$x_i = \frac{\overline{A_i} - a}{b} \quad (2)$$

$$\Delta x_i = \frac{x_i - x_{si}}{x_{si}} \times 100\% \quad (3)$$

式中：

x_i ——第*i*点线性方程计算值，pg；

$\overline{A}_i$ ——第*i*点的仪器响应值的平均值；

Δx_i ——第*i*点的线性误差，%。

x_{si} ——第*i*点烷基汞含量，pg。

6.2 测量线性

在进行 6.2.1 测量时，按照线性回归法求出工作曲线的相关系数。

$$S_{xx} = \sum c_s^2 - \frac{(\sum c_s)^2}{n} \quad (4)$$

$$S_{yy} = \sum \bar{c}^2 - \frac{(\sum \bar{c})^2}{n} \quad (5)$$

$$S_{xy} = \sum c_s \bar{c} - \frac{(\sum c_s \sum \bar{c})^2}{n} \quad (6)$$

$$r = \frac{S_{xy}}{\sqrt{S_{xx} S_{yy}}} \quad (7)$$

式中：

c_s ——每个测量点的标准值，pg；

$\bar{c}$ ——每个测量点测量 3 次的响应值平均值；

n ——测量点的个数；

r ——相关系数。

6.3 检出限

在与 6.2.1 相同的条件下，对空白溶液或甲基汞、乙基汞含量均为 0.5 pg 的混合标准溶液（当仪器空白无信号响应时）进行 11 次测量，记录响应值，按公式（8）计算 11 次响应值的标准偏差，按公式（9）计算出检出限。

$$s_0 = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (I_{0i} - \overline{I_0})^2}{n-1}} \quad (8)$$

式中：

s_0 ——空白溶液 11 次响应值的实验标准偏差；

I_{0i} ——单次测量值；

$\bar{I}_0$ ——测量平均值；

n ——测量次数。

$$C_L = \frac{3s_0}{b} \quad (9)$$

式中：

C_L ——检出限，pg；

b ——斜率， pg^{-1} ；

6.4 定性和定量重复性

取甲基汞、乙基汞含量为 50.0 pg 的标准溶液或选取仪器工作要求范围上限 80% 的标准溶液，连续测量 7 次，记录保留时间和响应值，分别计算甲基汞、乙基汞的保留时间和响应值的相对标准偏差，按公式（6）计算定性和定量重复性。

$$\text{RSD} = \frac{1}{\bar{I}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (I_i - \bar{I})^2}{n-1}} \times 100\% \quad (6)$$

式中：

RSD——相对标准偏差，%；

I_i ——单次测量值；

$\bar{I}$ ——测量平均值；

n ——测量次数。

7 校准结果表达

7.1 校准记录

校准记录推荐格式参见附录 C。

7.2 校准结果的处理

校准证书由封面和校准数据组成。校准证书内页推荐格式见附录 D。证书上的信息至少包括以下内容：

a) 标题：“校准证书”；

- b) 实验室名称和地址;
- c) 进行校准的地点(如果与实验室地点不同);
- d) 证书的唯一性标识(如编号), 每页及总页数的标识;
- e) 客户的名称和地址;
- f) 被校仪器的描述和明确标识(如型号、产品编号等);
- g) 进行校准的日期;
- h) 校准所依据的技术规范的标识, 包括名称和代号;
- i) 校准所用测量标准的溯源性及有效性说明;
- j) 校准环境的描述;
- k) 校准结果及其测量不确定度说明;
- l) 校准员及核验员的签名;
- m) 校准证书批准人的签名、职务或等效说明;
- n) 校准结果仅对被校对象有效的声明;
- o) 未经实验室书面批准, 不得部分复制证书的声明;
- p) 对校准规范的偏离的说明。

8 复校时间间隔

建议复校时间间隔不超过 12 个月。

由于复校时间间隔的长短是由仪器的使用情况、使用者、仪器本身质量等诸因素所决定的, 因此送校单位可根据实际使用情况自主决定复校时间间隔。

附录 A

试剂和标准溶液的配制方法示例

A.1 试剂

A.1.1 氢氧化钾：分析纯。

A.1.2 四丙基硼化钠：分析纯。

A.1.3 无水乙酸钠：分析纯。

A.1.4 冰乙酸：优级纯。

A.1.5 纯水：电阻率 $\geq 18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ (25 °C)A.2 氢氧化钾溶液： $\rho(\text{KOH}) = 20 \text{ g/L}$ 。

称取 2.0 g 氢氧化钾，溶于 100 mL 水中，混匀，贮存于具螺口的塑料试剂瓶中。

A.3 四丙基硼化钠溶液： $\rho[\text{NaB}(\text{C}_3\text{H}_7)_4] = 10 \text{ g/L}$ 。

称取 1.0 g 四丙基硼化钠，溶于 100 mL 预先冷却至(0~4)°C 的氢氧化钾溶液(A.1.1)中，摇匀，快速分装于多个 1.5 mL 带密封垫的螺口玻璃瓶中，于-18°C $\pm$ 2°C 冷冻，可保存 6 个月。临用时，取一小瓶试剂，待瓶内冰块融化约一半时使用。融化后的四丙基硼化钠溶液不稳定，一次性使用。

A.4 醋酸-醋酸钠缓冲溶液： $c=4 \text{ mol/L}$ ， $\text{pH} \approx 6.0$

称量 32.8g 无水乙酸钠，溶于 80mL 水中，加入 2mL 冰乙酸，用水稀释至 100mL，存放于塑料试剂瓶中，临用现配。

A.5 配制二级标准混合标准溶液

使用国家有证标准物质逐级稀释得到校准用系列标准溶液，储备液配制的计算见公式 (A.1)：

$$C = c_0 m_0 / v_0 \quad (\text{A.1})$$

式中：

C ——标准储备液浓度， $\mu \text{ g/mL}$ ；

c_0 ——标准物质浓度， $\mu \text{ g/g}$ ；

m_0 ——移取标准物质的质量，g；

v_0 ——稀释定容体积，mL；

下面举例说明校准用标准溶液的稀释及取样方法。

A.5.1 烷基汞标准储备液： $\rho = 1.00 \text{ mg/L}$ 。

根据标准物质质量浓度，从甲基汞溶液标准物质 $(76.3 \pm 2.5) \mu\text{g/g}$, $k=2$ 中准确称取 0.655 g，乙基汞溶液标准物质 $(74.2 \pm 2.5) \mu\text{g/g}$, $k=2$ 准确称取 0.674 g 于 50 mL 容量瓶中，加入盐酸 100 μL 、醋酸 250 μL ，用水稀释至 50 mL。

A.5.2 混合标准中间液： $\rho = 10.0 \mu\text{g/L}$ 。

移取 1 mL 烷基汞标准储备液于 100 mL 容量瓶中，加入盐酸 200 μL 、醋酸 500 μL ，用水稀释至标线。

A.5.3 烷基汞标准使用液 I： $\rho = 1.00 \mu\text{g/L}$ 。

移取 5 mL 烷基汞标准中间液中于 50 mL 容量瓶中，加入盐酸 100 μL 、醋酸 250 μL ，用水稀释至标线。

A.5.4 烷基汞混合标准使用液 II： $\rho = 0.10 \mu\text{g/L}$ 。

移取 500 μL 烷基汞标准中间液中于 50 mL 容量瓶中，加入盐酸 100 μL 、醋酸 250 μL ，用水稀释至标线。

A.6 系列标准溶液的配制

在进样瓶（带内衬聚四氟乙烯垫螺盖的棕色玻璃瓶）中预先加入 40 mL 水和 500 μL 醋酸-醋酸钠缓冲溶液，按表 A.1 所示加入烷基汞混合标准使用液，分别在每个样品瓶中加入 50 μL 的四丙基硼化钠溶液，加水至与瓶口相平，盖上盖子密封，混匀反应 20 min，即得系列浓度的烷基汞混合标准溶液。

表 A.1 校准用溶液配制表

烷基汞混合标准使用液浓度 $\mu\text{g/L}$	移取体积 μL	烷基汞含量 pg
1	100	100
1	50	50
0.1	100	10
0.1	50	5

注：实验中使用的衍生化剂和标准物质均为有毒化合物，试剂配制过程应在通风橱内进行；操作时应按要求佩戴防护器具，避免接触皮肤和衣物。

附录 B

烷基汞分析仪检出限的不确定度评定示例

B.1 概述

B.1.1 被校仪器：烷基汞分析仪。

B.1.2 测量标准：甲基汞溶液标准物质 (76.3 ± 2.5) $\mu\text{g/g}$, $k=2$ 。

B.1.3 环境条件：环境温度 ($15 \sim 30$) $^{\circ}\text{C}$ ；相对湿度 $\leq 80\%$ ；

B.1.4 测量方法：依据本规范中的规定。

B.2 测量模型

检出限测量模型如公式 (B.1)。

$$C_L = \frac{3s_0}{b} \quad (\text{B.1})$$

式中：

C_L ——检出限， pg ；

s_0 ——标准偏差；

b ——斜率， pg^{-1} ；

B.3 灵敏系数

$$c(s_0) = \frac{3}{b} \quad c(b) = \frac{-3s_0}{b^2}$$

B.4 标准不确定度分量评定

B.4.1 空白溶液标准偏差引入的不确定度 $u(s_0)$ ：

表 B.1 甲基汞测量数据

标液含量 (pg)	0	5	10	50	100
响应值平均值	625.667	20945.833	39107.497	195684.833	394058.633
空白溶液 11 次测量值					
733.542	528.186	507.546	719.058	425.725	777.256
668.325	712.654	511.553	656.065	795.954	/

用最小二乘法求出回归曲线为： $y = 373.499 + 3930.636x$

$$s_0 = 125.28$$

$$C_L = 3 \frac{s_0}{b} = 0.096 \text{pg}$$

则空白溶液标准偏差引入的标准不确定度 $u(s_0)$ 为:

$$u(s_0) = \frac{s_0}{\sqrt{2 \times (n-1)}} = \frac{125.28}{\sqrt{2 \times (11-1)}} = 28.013$$

B.4.2 斜率引入的不确定度 $u(b)$:

斜率引入的不确定度 $u(b)$ 主要包括回归曲线斜率引入的不确定度 u_1 和标准物质引入的不确定度 u_2

B.4.2.1 回归曲线斜率引入的不确定度 u_1

$$u_1^2 = s_b^2 = \left(n \frac{s_y}{\sum (x_i - \bar{x})^2} \right)^2;$$

$$s_y^2 = \frac{\sum (y_i - y_0)^2}{(n-2)};$$

$$u_1 = s_b = \frac{s_y}{\left[\sum (x_i - \bar{x})^2 \right]^{\frac{1}{2}}} = \sqrt{\frac{\frac{\sum (y_i - y_0)^2}{n-2}}{\sum (x_i - \bar{x})^2}}$$

$$\bar{x} = \frac{0+5+10+50+100}{5} = 33$$

表 B.2 甲基汞测量数据

序号	1	2	3	4	5	平均值 $\bar{y}$
$x_i - \bar{x}$	-33	-28	-23	17	67	
测量值 y_i	625.667	20945.833	39107.497	195684.833	394058.633	130084.4926
计算值 y_0	373.499	20026.679	39679.859	196905.299	393437.099	
$y_i - y_0$	252.168	919.154	-572.362	-1220.466	621.534	
n	回归曲线测量点数, $n=5$					

$$u_1 = \sqrt{\frac{\sum (y_i - y_0)^2}{n-2} \cdot \frac{1}{\sum (x_i - \bar{x})^2}} = 144.479$$

B.4.2.2 标准物质引入的不确定度 u_2

标准物质的不确定的主要包括有证标准物质的不确定度 u_{21} 和标准物质稀释引入的标准不确定度 u_{22} 。

B.4.2.2.1 标准物质引入的不确定度 u_{rel21} :

校准所使用的标准物质为: 甲基汞溶液标准物质 $(76.3 \pm 2.5) \mu\text{g/g}$, $k=2$ 。则标准物质引入的不确定度 u_{21} 为:

$$u_{rel21} = \frac{U}{k \times 76.3} \times 100\% = \frac{2.5}{2 \times 76.3} \times 100\% = 1.6\%$$

B.4.2.2.2 标准溶液稀释过程引入的不确定度 u_{rel22}

先配制 1 mg/L 的烷基汞混合溶液, 再使进行逐级稀释, 配制 10.0 $\mu\text{g/L}$ 、1.0 $\mu\text{g/L}$ 和 0.1 $\mu\text{g/L}$ 的混合溶液。不确定度由称重引入的不确定度和容量瓶定容引入的不确定度两部分组成。

a) 称重引入的不确定度

称量引入的不确定度来源于天平称量的最大允许误差, 因最大允许误差为 $\pm 0.5 \text{ mg}$, 则区间半宽 $\alpha = 0.5 \text{ mg}$, 假设误差服从均匀分布, 取包含因子 $k=\sqrt{3}$, 配制 1 mg/L 的烷基汞溶液时, 称取 0.655 g 甲基汞标准溶液于 50 mL 容量瓶中, 因此相对扩展不确定度为:

$$u_{rel22a} = \frac{\alpha}{k \times m} = \frac{0.5 \text{ mg}}{\sqrt{3} \times 655 \text{ mg}} = 0.04\%$$

b) 容量瓶定容引入的不确定度

50 mL 容量瓶 A 级的最大允差为: $\pm 0.05 \text{ mL}$, 100 mL 容量瓶的容量允许误差为 $\pm 0.1 \text{ mL}$, 1 mL 单标线吸量管的容量允许误差为 $\pm 0.007 \text{ mL}$, 5 mL 单标线吸量管的容量允许误差为 $\pm 0.015 \text{ mL}$, 稀释容器输出的实际量值在其最大允许误差范围内服从均匀分布, 其半宽区间为允许误差的绝对值, 则使用稀释容器引入的相对标准不确定度分别为 0.06%、0.06%、0.41%、0.18%。

稀释过程中稀释过程中 50 mL 容量瓶用了 3 次, 100 mL 容量瓶使用了 1 次, 1 mL

单标线吸量管使用了 1 次, 5 mL 单标线吸量管使用了 1 次, 则稀释过程引入的标准不确定度为:

$$u_{rel22b} = \sqrt{3 \times 0.06\%^2 + 1 \times 0.06\%^2 + 1 \times 0.41\%^2 + 1 \times 0.18\%^2} = 0.46\%$$

标准溶液配制过程引入的不确定度合成:

$$u_{rel22} = \sqrt{(u_{rel22a})^2 + (u_{rel22b})^2} = 0.46\%$$

标准物质引入的不确定度

$$u_2 = \sqrt{(u_{rel21})^2 + (u_{rel22})^2} \times b = 65.45 \text{ pg}^{-1}$$

回归曲线斜率引入的不确定度 u_1 和标准物质引入的不确定度 u_2 各自独立, 因此:

$$u(b) = \sqrt{u_1^2 + u_2^2} = 158.6 \text{ pg}^{-1}$$

B.5 合成标准不确定度

标准不确定度汇总见表 B.3

表 B.3 标准不确定度分量汇总表

序号	不确定度来源	标准不确定度符号	标准不确定度	灵敏系数 c_i
1	空白溶液标准偏差的不确定度	$u(s_0)$	28.013	0.000763pg
2	斜率引入的不确定度	$u(b)$	158.6pg^{-1}	$-2.4 \times 10^{-5}\text{pg}^2$

$$u_c(C_L) = \sqrt{c^2(s) \cdot u^2(s) + c^2(b) \cdot u^2(b)}$$

$$c(s) = \frac{3}{b} = \frac{3}{3930.636} = 0.000763$$

$$c(b) = \frac{-3s}{b^2} = -2.4 \times 10^{-5}$$

$$u_c(C_L) = \sqrt{c^2(s) \cdot u^2(s) + c^2(b) \cdot u^2(b)} = 0.0214 \text{ pg}$$

B.6 扩展不确定度

取 $k=2$, 检出限测量结果的扩展不确定度

$$U = k \cdot u_c(C_L)$$

$$U = 2 \times 0.0214 \approx 0.05 \text{ pg}$$

附录 C

校准原始记录格式（推荐性）

委托单位		记录编号	
仪器名称		温 度	
型号规格		相对湿度	
出厂编号		校准依据	
制 造 厂		校准地点	
校准人员		校准日期	
核验人员		备 注	

校准使用的计量标准器具

标准器名称	型号/规格	测量范围	不确定度/ 准确度等级/ 最大允许误差	证书编号及 有效期

1. 线性误差：

甲基汞	标准值	响应值				线性方程计算值 pg	线性误差 %
	pg	1	2	3	平均值		
截距		斜率 pg^{-1}			测量线性		
乙基汞	标准值	响应值				线性方程计算值 pg	线性误差 %
	pg	1	2	3	平均值		
截距		斜率 pg^{-1}			测量线性		

2. 检出限:

甲基汞		响应值			
空白					
检出限/pg				标准偏差:	
甲基汞检出限的不确定度:					

乙基汞	响应值			
空白				
检出限/pg			标准偏差：	
乙基汞检出限的不确定度：				

3. 定性和定量测量重复性:

甲基汞	1	2	3	4	5	6	7	平均值	RSD%
保留时间 (s)									
响应值									

乙基汞	1	2	3	4	5	6	7	平均值	RSD%
保留时间 (s)									
响应值									

附录 D

校准证书内页格式（推荐性）

证书编号 XXXXXX-XXXX

校 准 结 果

校准项目	校准结果	
	甲基汞	乙基汞
线性误差（%）		
测量线性		
检出限 pg		
定性重复性（%）		
定量重复性（%）		
检出限的不确定度：		

以下空白

